Ueber

Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

von

Adolf Roesicke
aus Berlin.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Berlin 1908.
Druck von Emil Ebering
Mittelstrasse 29.

Prodekan:
Prof. Dr. **Osann.**

Referent:
Prof. Dr. **Gattermann.**

Ueber

Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen.

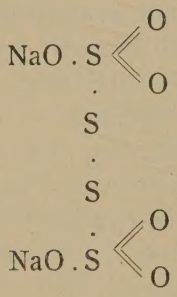
Ueber „Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen“ und ihre Spaltung durch Wasser, Alkalien oder Amine hat Fromm[1] einige Regeln aufgestellt. Er unterscheidet dabei Disulfide mit Doppelbindungen an den dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatomen, bei denen diese doppelten Bindungen in offenen Ketten oder labilen Ringen liegen, von solchen Disulfiden, bei denen diese doppelten Bindungen zum Aufbau eines Benzolkerns oder eines beständigen heterozyklischen Ringes verwandt sind. Für Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen in offener Kette oder labilem Ring gilt als Regel, dass sie bei der Spaltung durch Wasser, Alkalien oder Amine einer Hydrolyse unter Abspaltung von elementarem Schwefel unterliegen, während bei Disulfiden, bei denen diese doppelten Bindungen Bestandteile eines stabilen Ringes sind, das Wesen der ringförmigen Atomgruppierung zum Ausdruck gelangt, indem der Schwefel hier fester gehalten wird und sich nicht als elementarer Schwefel durch die genannten Agentien abspalten lässt. Die Spaltungsprodukte selbst können dadurch, dass sie untereinander in Reaktion treten, recht komplizierter Natur werden. Diese Komplikation wird dadurch noch vermehrt, dass elementarer Schwefel und Alkalilauge aufeinander einwirken und als Oxydationsmittel fungieren:

$$2\ KOH + S = K_2S + H_2O + O.$$

Nach Aufstellung dieser Regeln lag die Frage nahe, ob auch Disulfide mit beiderseitig benachbarten doppelten Bindungen aus der anorganischen Chemie ein gleiches Ver-

1. Fromm, Ann. d. Chem. 348, 144 (1906).

halten zeigen würden. Ein so charakterisiertes Disulfid ist das Natriumtetrathionat, $Na_2S_4O_6$. Schon von Kessler[2] und N. v. Klobukow[3] ist angegeben, dass sich Natriumtetrathionat in wässriger Lösung unter Abspaltung von Schwefel zersetzt. Demnach verhält sich also das Natriumtetrathionat:



wie die oben erwähnten organischen Disulfide mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen. Dem stehen allerdings Beobachtungen von Fordos und Gelis[4] und von A. Gutmann[5] entgegen, welche bei der Spaltung des Tetrathionats mit Alkali Thiosulfat, $Na_2S_2O_3$, und Sulfit, Na_2SO_3, bei konzentrierter Lauge auch Sulfid, Na_2S, erhalten. Indessen dürfte es wohl kaum zweifelhaft sein, dass von diesen Autoren zum Teil bereits sekundäre Umsetzungsprodukte beobachtet worden sind.

Aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen geht ohne Zweifel hervor, dass Tetrathionat sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Kochen mit alkalischem Wasser unter Abspaltung von elementarem Schwefel, also ganz wie die organischen Disulfide mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen, zerfällt. Es ist zwar bisher nicht möglich

---

2. Kessler, Journ. f. prakt. Chem. 47, 33 (1893).
3. N. v. Klobukow, Berichte 18, 1871 (1885).
4. Fordos und Gelis, Ann. d. Chem. 44, 227 (1842).
5. A. Gutmann, Berichte 40, 3614 (1907).

gewesen, diesen Zerfall so zu leiten, dass er durchaus quantitativ verläuft, auch führen nicht sämtliche Resultate zu eindeutigen Gleichungen; zweifellos ist aber, dass bei allen den erwähnten Reaktionen elementarer Schwefel abgespalten wird.

Darstellung des Natriumtetrathionats.

Das tetrathionsaure Natrium, $Na_2S_4O_6$, wurde nach der Vorschrift von N. v. Klobukow[6] aus dem thioschwefelsauren Natrium durch Oxydation mit Jod dargestellt. Das tetrathionsaure Natrium kristallisiert mit zwei Molekülen Kristallwasser. Diese Tatsache ist nicht überall in der Literatur klar ersichtlich, jedoch findet sich diese Angabe bei Sonstadt[7] und Villier[8]. Um der Zusammensetzung des Salzes ganz sicher zu sein, wurde der Schwefel nach Carius und das Natrium durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure bestimmt. Die Resultate waren die folgenden:

Analyse des Natriumtetrathionats $Na_2S_4O_6 + 2\ H_2O$.

0,1263 g Sbst.: 0,3832 g $BaSO_4$.
0,0604 g Sbst.: 0,1850 g $BaSO_4$.
0,3243 g Sbst.: 0,9746 g $BaSO_4$.
0,2398 g Sbst.: 0,1123 g Na_2SO_4.
0,1118 g Sbst.: 0,0516 g Na_2SO_4.

0,2972 g Substanz, bei 110° getrocknet, ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0351 g.

---

6. N. v. Klobukow, Berichte 18, 1871 (1885).
7. Sonstadt, Chemical News 26, 98.
8. Villier, Comptes rendus 108, 402 (1889).

	Berechnet:		Gefunden:		
S_4 =	128	41,83%	41,66%;	42,05%;	41,26%
O_6 =	96	31,37%			
Na_2 =	46	15,03%	15,19%	14,97%	
$2H_2O$ =	36	11,77%	11,80%		
	306	100,00%			

Natriumtetrathionat und Wasser.

Folgt das Natriumtetrathionat als Disulfid mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen den oben erwähnten von Fromm aufgestellten Regeln, so sollte es nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} NaO.SO_2 \\ \cdot \\ S \\ \cdot \\ S \\ \cdot \\ NaO.SO_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \\ H \\ \cdot \\ + OH = \\ \\ \end{array} \quad \begin{array}{l} NaO.SO_2 \\ \cdot \\ SH \\ \\ + S \\ \\ + NaO.SO_2.OH. \end{array}$$

zerfallen. Primäres Natriumthiosulfat und primäres Natriumsulfat dürften sich in sekundäres Sulfat und freie Thioschwefelsäure umsetzen, da die freie Thioschwefelsäure in Schwefel, schweflige Säure und Wasser zerfällt:

$$\text{I. } NaHS_2O_3 + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3,$$

$$\text{II. } H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O.$$

So würde theoretisch die Gesamtgleichung der Reaktion die folgende sein:

$$Na_2S_4O_6 + H_2O = 2S + Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O.$$

In der Tat entspricht das quantitative Ergebnis des folgenden Versuches ungefähr dieser Ansicht: 1,5012 g Natriumtetrathionat, entsprechend 1,3256 g entwässertem Salze, wurden mit Wasser in einer Schale wiederholt zur Trockne eingedampft. Der hierbei ausgeschiedene Schwefel wog 0,2466 g. Nach der Gleichung:

$Na_2S_4O_6 + H_2O = SO_2 + 2S + Na_2SO_4 + H_2O$

war zu erwarten:

Berechnet:	Gefunden:	In Prozenten der theoretischen Ausbeute:
S = 0,3148 g	0,2466 g	78,34 %.

2,9982 g Natriumtetrathionat, entsprechend 2,6450 g wasserfreiem Salz, wurden bei einem in gleicher Weise angestellten Versuche angewandt. Es wurden gefunden 0,4852 g Schwefel. Das Filtrat vom Schwefel wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt. Hierbei wurden gefunden 2,1426 g $BaSO_4$, die 1,3040 g Na_2SO_4 entsprechen würden. Legt man obige Gleichung zugrunde, nach der aus einem Molekül Tetrathionat zwei Atome Schwefel und ein Molekül Natriumsulfat entstehen, so ergibt sich:

Berechnet:	Gefunden:	In Prozenten der theoretischen Ausbeute
S = 0,6281 g	0,4852 g	77,25 %
Na_2SO_4 = 1,3927 g	1,3040 g	93,63 %
2,0208 g	1,7892 g	

Es ist wohl selbstverständlich, dass in einem solchen Falle die Ausbeute an Schwefel nicht mit der Schärfe einer quantitativen Analyse bestimmt werden kann, und dass, wie sich auch aus der Ausbeute an Sulfat ergibt, die Reaktion nicht absolut bis zu Ende gegangen ist.

Natriumtetrathionat und Ammoniak.

Wie oben auseinander gesetzt worden ist, sollte der Zerfall des Tetrathionats durch Wasser ausser elementarem Schwefel Sulfat und Thiosulfat liefern, und das letztere in

einer sekundären Reaktion in freie Thioschwefelsäure, d. h. in Schwefel, schweflige Säure und Wasser, zerfallen. Die sekundäre Reaktion wird dadurch verschuldet, dass das Reaktionsprodukt sauer wird. Man konnte hoffen, den Eintritt der sekundären Reaktion dadurch zu verhindern, dass man das Reaktionsprodukt von vornherein alkalisch machte.

Deshalb wurden 1,7556 g Natriumtetrathionat, entsprechend 1,5490 g kristallwasserfreiem Salz, mit verdünntem, etwa zehnprozentigen Ammoniak wiederholt zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und vom Schwefel abfiltriert. Der gefundene Schwefel wog 0,3604 g. Das Filtrat vom Schwefel wurde zu folgenden Bestimmungen verwandt:

Zuerst wurde eine Titration mit Jod vorgenommen. Für $^1/_{10}$ der Lösung wurden 0,9 ccm einer $^1/_{10}$ norm. Jodlösung verbraucht, das entspricht 0,1332 g $(NH_4)_2S_2O_3$ in der Gesamtmenge. Die eine Hälfte des schwefelfreien Filtrats wurde mit Salzsäure angesäuert; hierbei schied sich nach kurzer Zeit eine Trübung aus, welche vom Schwefel des Thiosulfates herrührte. Ohne zu filtrieren wurde mit Bariumchlorid gefällt, denn der vom Bariumsulfat mit niedergerissene Schwefel musste ja beim Glühen des Bariumsulfates sich verflüchtigen und konnte also das Resultat der Sulfatbestimmung nicht beeinträchtigen. Gefunden wurden in der Hälfte des Filtrats 1,0062 g $BaSO_4$; dies entspricht 2,0124 g $BaSO_4$ und 1,2250 g Na_2SO_4 für die Gesamtmenge.

Aus diesem Resultate ergibt sich, dass der Versuch ungefähr so verlaufen ist, als wenn Ammoniak gar nicht zugegen gewesen wäre. Vielleicht wird das Ammoniak flüchtig, ehe die Reaktion zwischen Wasser und Tetrathionat eintritt. Nach der oben gegebenen Gleichung:

$$Na_2S_4O_6 + H_2O = Na_2SO_4 + 2S + SO_2 + H_2O$$

berechnen sich folgende Werte:

Berechnet:	Gefunden:	In Prozenten der theoretischen Ausbeute:
$S = 0{,}3678$ g	0,3604 g	97,99 %.
$Na_2SO_4 = 0{,}8156$ g	1,2250 g	

Hier stimmt die Ausbeute an Schwefel fast mit der Theorie überein, dagegen ist ein unerklärliches Plus an Sulfat gewonnen worden. Wäre das Ammoniak mit in Reaktion getreten, so hätte das Tetrathionat nach der folgenden Gleichung:

$$Na_2S_4O_6 + H_2O + 2\ NH_3 = Na_2SO_4 + S + (NH_4)_2\ S_2O_3$$

in Schwefel, Thiosulfat und Sulfat zerfallen müssen, dieser Gleichung würden die folgenden Werte entsprechen:

Berechnet:	Gefunden:
$S = 0{,}1839$ g	0,3604 g
$Na_2SO_4 = 0{,}8156$ g	1,2250 g
$(NH_4)_2S_2O_3 = 0{,}8491$ g	0,1332 g
1,8486 g	1,7186 g

Man sieht, dass diese Gleichung nicht zu Recht bestehen kann, da doppelt soviel Schwefel, als berechnet, gefunden worden ist und nur etwa $^1/_{10}$ des berechneten Thiosulfates. Hierbei ist noch zu bemerken, dass die Jodtitration nicht durchaus die Anwesenheit von Thiosulfat beweist, dass vielmehr die Reduktion des Jods auch durch Sulfit oder Sulfid hervorgerufen sein kann.

Da bei dieser Versuchsanordnung das Ammoniak nicht imstande gewesen ist, die sekundäre Reaktion hintanzuhalten, wurde der nächste Versuch nicht in offener Schale, sondern durch Kochen mit Ammoniak am Rückflusskühler ausgeführt.

1,4001 g Natriumtetrathionat, die 1,2353 g wasserfreiem Tetrathionat entsprechen, wurden mit überschüssigem, etwa zehnprozentigen Ammoniak am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt. Der sich hierbei ausscheidende Schwefel wog 0,1650 Gramm. Es wurde dann versucht, im Filtrat die Menge des vorhandenen Thiosulfats durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. Jod-

lösung zu finden. Für die Gesamtmenge wurden verbraucht 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Jodlösung, das entspräche 0,3700 g Ammoniumthiosulfat. Berechnet man in diesem Falle die Werte nach der Gleichung:

$Na_2S_4O_6 + H_2O + 2\ NH_3 = Na_2SO_4 + S + (NH_4)_2S_2O_3$,

so ergeben sich die folgenden Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
$S = 0{,}1467$ g	0,1650 g
$(NH_4)_2S_2O_3 = 0{,}6771$ g	0,3700 g

Auch hier wird der Wert des Schwefels etwas höher gefunden als der Theorie entspricht, während der Wert für das Thiosulfat weit hinter der Theorie zurückbleibt. Immerhin nähern sich diese Werte vielmehr der Gleichung, bei der das Ammoniak mit in Reaktion getreten ist, als jener Gleichung, bei der es gänzlich aus dem Spiel bleibt.

Natriumtetrathionat und Bikarbonat.

Es gelingt also augenscheinlich nicht, durch Zusatz von Ammoniak die sekundäre Reaktion, von der oben die Rede war, gänzlich hintanzuhalten. Der Gedanke lag nahe, statt des Ammoniaks verdünnte Natronlauge der Reaktion beizugeben; dieses hat aber deswegen seine Bedenken, weil Natronlauge mit dem ausgeschiedenen Schwefel zu reagieren vermag. Es ist bekannt, dass bei dieser Reaktion zwischen Schwefel und Natronlauge Thiosulfat entsteht, und dass dabei Oxydationswirkungen hervorgerufen werden können, gemäss der Gleichung:

$$2\ NaOH + S = Na_2S + H_2O + O.$$

Deshalb wurde beim nächsten Versuche statt freier Natronlauge Natriumbikarbonat mit Tetrathionat in wässriger Lösung zur Reaktion gebracht.

3 g (ein Mol.) Natriumtetrathionat, welche 2,7 g wasserfreiem Salz entsprechen, wurden mit 1,7 g (zwei Mol.) Natriumbikarbonat und wenig Wasser fünf Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzem Kochen entstand eine klare Lösung, die sich bald durch ausgeschiedenen Schwefel trübte. Dieser Schwefel wurde abfiltriert und gewogen (0,0682 g). Das Filtrat wurde mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und 50 ccm davon mit 15 ccm Salzsäure angesäuert. Hierbei schied sich nach einiger Zeit Schwefel ab, ein Beweis für das Vorhandensein von Thioschwefelsäure. Ohne diesen Schwefel abzufiltrieren — aus dem schon oben erörterten Grunde — wurde nunmehr erhitzt und mit Bariumchlorid gefällt. Die gefundenen 0,2792 g $BaSO_4$ entsprechen 0,1700 Gramm Na_2SO_4, in der fünffachen Menge waren also 0,8500 Gramm Na_2SO_4 vorhanden. Weitere 50 ccm des verdünnten Filtrates wurden mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung titriert. Hierbei wurden 28,8 ccm $^1/_{10}$ norm. Jodlösung verbraucht; das sind 144 ccm $^1/_{10}$ norm. Jodlösung auf das ganze Filtrat, welche 2,2710 g wasserfreiem Natriumthiosulfat entsprechen.

Nach der Gleichung:

$$Na_2S_4O_6 + 2\,NaOH = S + Na_2SO_4 + Na_2S_2O_3 + H_2O$$

ergibt sich folgende Berechnung:

Berechnet:	Gefunden:	In Prozenten der theoretischen Ausbeute:
$S = 0{,}3200$ g	0,0682 g	21,31 %
$Na_2SO_4 = 1{,}4200$ g	0,8500 g	59,86 %
$Na_2S_2O_3 = 1{,}5800$ g	2,2710 g	
3,3200 g	3,1892 g	

Während bisher bei den Versuchen mit Ammoniak stets mehr als die nach der primären Gleichung berechnete Menge Schwefel gefunden wurde, ergibt dieser Versuch ausserordentlich viel weniger Schwefel; umgekehrt wurde bei den Versuchen mit Ammoniak stets zu wenig Thiosulfat, hier

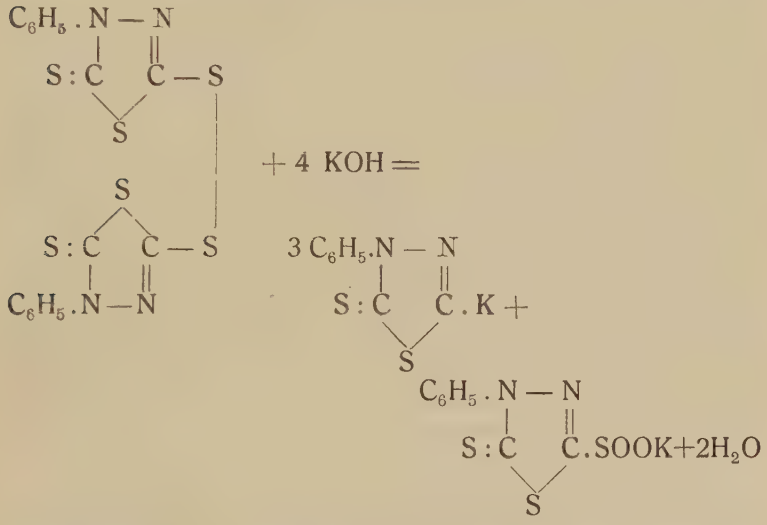
viel zu viel gefunden. Dies lässt darauf schliessen, dass zwar die sekundäre Reaktion, die bei den ersten Spaltungen des Tetrathionats vor sich gegangen ist, hier verhindert wurde, dass aber hier eine andere sekundäre Reaktion eingetreten ist, nämlich eine Einwirkung der Soda auf den Schwefel, welche zur Neubildung von Thiosulfat geführt hat. Der für das Sulfat gefundene Wert erlaubt vielleicht den Schluss, dass die Grundreaktion überhaupt bis zu ungefähr 60 % verlaufen ist.

Aus den vorstehenden Angaben ergibt sich zwar, dass es allerdings in keinem Falle gelungen ist, die Reaktion quantitativ und ohne Nebenreaktionen zu Ende zu führen; dennoch scheint es durch die vorgeführten Bestimmungen wahrscheinlich gemacht, dass Tetrathionat durch Wasser in erster Phase in Sulfat, Schwefel und Thioschwefelsäure zerfällt. Bewiesen ist jedenfalls, dass Tetrathionat wie die organischen Disulfide mit beiderseits benachbarten doppelten Bindungen bei der Spaltung mit Wasser und Alkalien elementaren Schwefel abspaltet.

Nur wenig bekannt ist, wie sich Disulfide mit beiderseits benachbarten doppelten Bindungen verhalten, bei denen diese doppelten Bindungen in beständigen Ringen liegen. Die erste Angabe, die über solche Spaltungen in der Literatur aufzufinden ist, rührt von Schiller und Otto[9] her. Sie behandelten das Diphenyldisulfid, $C_6H_5S.SC_6H_5$, mit Kalilauge und gaben die Gleichung an:
$2(C_6H_5)_2S_2 + 4KOH = 3C_6H_5SK + C_6H_5SOOK + 2H_2O$,
erhielten also Mercaptan und Sulfinsäure. In dieser Mitteilung fehlen jedoch analytische Belege. Weiterhin liegen Beobachtungen von M. Busch[10] vor. Busch versuchte eine

9. Schiller und Otto, Berichte 9, 1637 (1876).
10. M. Busch, Berichte 27, 2514 (1894).

Spaltung des Phenyldithiobiazolondisulfids. Bei diesem liegen die Kohlenstoffatome mit den doppelten Bindungen in beständigen heterocyclischen Ringen. Nach Busch zerfällt dieses Disulfid bei der Behandlung mit Alkali in der Weise, dass sich kein elementarer Schwefel abscheidet, sondern dass das Disulfid in Mercaptan und Sulfinsäure zerlegt wird, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



Allerdings konnte Busch nur das Mercaptan nachweisen, die Sulfinsäure zu isolieren gelang nicht.

Endlich haben sich Fromm und Wittmann[11] mit der Spaltung eines Dinitro-Diphenyldisulfids, $(NO_2.C_6H_4.S)_2$, mit Alkalilauge, befasst. Sie fanden, dass dabei stets eine Oxydation und eine Reduktion vor sich gehen. Das Reduktionsprodukt war das p-Nitrophenylmercaptan, $p\text{-}NO_2.C_6H_4.SH$; in Gegenwart von Benzylchlorid bildete es mit diesem p-Nitrophenyl-benzyl-sulfid, $p\text{-}NO_2.C_6H_4.S.CH_2.C_6H_5$. Das Oxydationsprodukt war je nach den Bedingungen verschieden. Bei Abwesenheit von Benzylchlorid entstand eine schwerlösliche, nicht näher bestimmbare Verbindung, bei überschüssigem Benzylchlorid

11. Fromm und Wittmann, Berichte 41, 2267 (1908).

wurde dieses zu Benzoësäure oxydiert, bei Anwesenheit von wenig Benzylchlorid fand sich p-Nitro-benzyl-sulfinsäure, p-$NO_2.C_6H_4.CH_2.SOOH$. Die genannten Autoren nehmen daher an, dass sich in erster Phase neben Mercaptan die hypothetische Verbindung $NO_2.C_6H_4.SOH$ bildet, welche ihrerseits in Mercaptan und Sulfinsäure zerfällt und imstande ist, Benzylchlorid zu Benzoësäure zu oxydieren. Erwähnt könnte hier noch werden, dass Baumhauer[12] Oxydationsprodukte des Phenyldithiotriazols mit Kalilauge gespalten und dabei Mercaptan erhalten hat, eine Sulfinsäure allerdings nicht isolieren konnte.

Da das Diphenyldisulfid das einfachste Disulfid ist, bei dem die beiderseits benachbarten Doppelbindungen in beständigen Ringen liegen, und auch leicht zugänglich, und da, wie oben erwähnt, bei dem von Schiller und Otto angestellten Versuche die analytischen Belege fehlen, so wurde dieser Versuch wiederholt, nur mit der Abänderung, dass dem Reaktionsgemisch Benzylchlorid zugesetzt wurde. Bei der in dieser Weise angestellten Reaktion konnte man nach der oben angeführten Gleichung von Schiller und Otto erwarten, Phenylbenzylsulfid, $C_6H_5.S.CH_2.C_6H_5$, das noch nicht bekannt, und Phenylbenzylsulfon, $C_6H_5.SO_2.CH_2.C_6H_5$, zu erhalten. Vielleicht auch ein Sulfoxyd, $C_6H_5.SO.CH_2.C_6H_5$, welches einen Beweis für die intermediäre Entstehung des hypothetischen R.SOH hätte liefern können.

Es fand sich in der Tat, dass Phenylbenzylsulfid bei der Spaltung des Diphenyldisulfids mit alkoholischer Natronlauge entstand; ebenso konnte bei Anwendung von überschüssigem Benzylchlorid das Phenylbenzylsulfon nachgewiesen werden. Auch konnte das Vorhandensein von Sulfinsäure durch Entfärbung alkoholischer Jodlösung wahrscheinlich gemacht werden. Es gelang dagegen nicht, ein Sulfoxyd zu isolieren oder sonst irgendwie nachzuweisen. Somit ist am Phenyl-

---

12. Baumhauer, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1908.

disulfid wiederum der Beweis erbracht worden, dass Disulfide mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen in beständigen Ringen durch Alkalilauge ohne Abspaltung elementaren Schwefels unter Bildung von Mercaptanen und Sulfinsäuren zerlegt werden.

Darstellung des Diphenyldisulfids.

Das Diphenyldisulfid wurde durch Oxydation von Thiophenol erhalten. Thiophenol wurde nach Bourgeois[13] durch Reduktion von Benzolsulfochlorid mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Aus diesem Thiophenol wurde das Diphenyldisulfid in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Ein anderer Teil wurde mit Jod in Jodkaliumlösung oxydiert, dann alkalisch gemacht und abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte das Diphenyldisulfid den richtigen Schmelzpunkt von 61°.

Diphenyldisulfid mit Natronlauge und Benzylchlorid.

5 g (ein Mol.) Diphenyldisulfid wurden mit 7 g (etwa acht Mol.) alkoholischem Natron und 6 g (etwa zwei Mol.) Benzylchlorid mit Alkohol am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden erhitzt. Die Reaktion trat sehr bald unter Abscheidung von Kochsalz ein. Nach zweieinhalbstündigem Kochen wurde vom ausgeschiedenen Natriumchlorid heiss abfiltriert. Aus dem alkoholisch-alkalischen Filtrat kristallisierte beim Erkalten ein Körper aus, der abgesaugt und aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, den Schmelzpunkt 42° zeigte, in weissen glänzenden Blättchen kristallisierte und nach dem Ergebnis der Analyse als Phenylbenzylsulfid $C_6H_5.S.CH_2.C_6H_5$ anzusprechen war.

13. Ed. Bourgeois, Berichte 28, 2319 (1895).

$C_6H_5 . S . CH_2 . C_6H_5$

0,2110 g Sbst: 0,6040 g CO_2; 0,1183 g H_2O.
0,0902 g Sbst: 0,1080 g $BaSO_4$.
0,0978 g Sbst: 0,1138 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:	
C_{13}	= 156	77,9 %	78,07 %	
H_{12}	= 12	6,0 %	6,27 %	
S	= 32	16,1 %	16,44 %	15,98 %
	200	100,0 %		

Das alkoholisch-alkalische Filtrat vom Phenylbenzylsulfid wurde mit Wasserdampf destilliert, um es vom überschüssigen Benzylchlorid zu befreien, der alkalische Rückstand ausgeäthert, um alles Phenylbenzylsulfid zu entfernen, und die alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Dieser Rückstand, der in der Hauptsache aus Natriumchlorid bestand, wurde mit Alkohol ausgezogen; dieser Auszug wurde eingedunstet. Wenn hier sulfinsaures Salz vorlag, so musste es alkoholische Jodlösung entfärben. Dies war in der Tat der Fall. Eine Ueberführung in freie Sulfinsäure und eine Analyse war bei der äusserst geringen Menge dieses Rückstandes nicht ausführbar.

Aus dem vorhergehenden Versuche geht die Entstehung von Mercaptan hervor, das sehr leicht mit Benzylchlorid reagiert. Wenn, wie sehr wahrscheinlich, auch Sulfinsäure entsteht, so reagiert diese augenscheinlich mit Benzylchlorid sehr viel schwerer. Deshalb wurde der folgende Versuch angestellt.

6,1 g (zwei Mol.) Diphenyldisulfid wurden mit 4,5 g (acht Mol.) alkoholischen Natrons und 5,3 g (drei Mol.) Benzylchlorid eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierbei scheidet sich reichlich Kochsalz ab. Von diesem wurde heiss abfiltriert, erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Phenylbenzylsulfid,

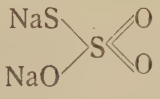
$C_6H_5.S.CH_2.C_6H_5$, abgesaugt. Das Filtrat, welches die Benzolsulfinsäure als Natriumsalz enthalten musste, wurde mit weiteren 1,7 g (ein Mol.) Benzylchlorid versetzt und nochmals längere Zeit unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten schied sich Phenyl-benzyl-sulfon, $C_6H_5.SO_2.CH_2.C_6H_5$, ab, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den richtigen von E. Knoevenagel[14] angegebenen Schmelzpunkt von 148° zeigte. Eine Schwefelbestimmung ergab den folgenden Wert:

$C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . C_6H_5.$

0,0930 g Sbst.: 0,0970 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{13}	= 156	67,20 %	
H_{12}	= 12	5,21 %	
O_2	= 32	13,78 %	
S	= 32	13,81 %	14,32 %
	232	100,00 %	

Ein anderes interessantes Disulfid ist das Natriumthiosulfat. Hier liegt zwar keine dem Disulfidschwefel benachbarte doppelte Bindung vor, sondern der eine Disulfidschwefel trägt an doppelten Bindungen Sauerstoffatome:



Ueber Spaltungen des Natriumthiosulfats durch Wasser oder Alkalien ist bislang nichts bekannt geworden. Dagegen hat A. Gutmann[15] Versuche mit Natriumaethylthiosulfat,

14. E. Knoevenagel, Berichte 21, 1349 (1888).
15. A. Gutmann. Berichte 40, 2818 (1907).

$SO_2.(ONa).S.C_2H_5$, angestellt, das er zunächst in Gegenwart von Natronlauge auf Arsenit einwirken liess. Nach seinen Angaben entstehen bei dieser Reaktion als Endprodukte Sulfit, Aethylmercaptan und tertiäres Natriumarseniat; er konstatierte also einen Zerfall des Thiosulfats unter Abgabe von Sauerstoff. In einer weiteren Arbeit[16] hat A. Gutmann gezeigt, dass Natriumaethylthiosulfat durch Aetzkali unter Abscheidung von schwefligsaurem Natrium gespalten wird. Er formuliert die Reaktion (l. c.):

$$NaO.SO_2.SC_2H_5 + KOH = NaKSO_3 + (C_2H_5)\cdot SOH.$$

Das neutrale Sulfit scheidet sich aus der alkoholischen Lösung quantitativ aus. Das alkoholische Filtrat vom Sulfit besitzt, wie Gutmann zu zeigen vermag, eine stark oxydierende Wirkung und ist imstande, Arsenit in Arseniat zu verwandeln.

Wenn die Annahme von Gutmann, dass solch ein alkoholisches Filtrat die Verbindung $C_2H_5.SOH$ oder $C_2H_5.SONa$ enthalte, richtig war, so konnte es möglich sein, diesen Stoff in der alkoholischen Lösung mit Hilfe von Benzylchlorid nachzuweisen. In diesem Falle musste Benzylaethylsulfoxyd entstehen, nach der Gleichung:

$$C_2H_5.SONa + C_6H_5.CH_2Cl = C_2H_5.SO.C_7H_7 + NaCl.$$

Aus diesen Erwägungen heraus wurde der folgende Versuch gemacht.

Natriumaethylthiosulfat mit Natronlauge und Benzylchlorid.

250 g Natriumthiosulfat wurden in der gleichen Menge Wasser mehrere Stunden mit Aethylbromid am Rückflusskühler erhitzt, bis das Aethylbromid vollständig in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde im Vacuum zur Trockne destilliert und der Rückstand mit 300 ccm heissen Alkohols extrahiert. Der Extraktionsrückstand besteht aus Natrium-

16. A. Gutmann, Berichte 41, 1651 (1908).

bromid und Natriumthiosulfat. Die alkoholische Lösung, welche das Natriumaethylthiosulfat, $SO_2.(ONa).S.C_2H_5$, enthält, wurde mit einer Lösung von 50 g (75 g) Aetzkali in der gleichen Menge Wasser etwa eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Sulfit abfiltriert. Dies stark alkalische Filtrat wurde mit 50 ccm (75 ccm) Benzylchlorid versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Hierbei scheidet sich Kochsalz ab. Man erhitzt dann zur Beendigung der Reaktion am Rückflusskühler zum Sieden und filtriert heiss vom Kochsalz ab. Hierbei bemerkt man deutlich den Geruch des Aethylmercaptans. Das Filtrat wird mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein dunkelrot gefärbtes Oel zurück. Dieses Oel wurde teils im Vakuum, teils direkt destilliert. Hierbei ergab sich als Vorlauf Benzylchlorid, das nicht in Reaktion gegangen war. Die höher siedenden Anteile bestanden jedenfalls aus Benzylaethylsulfid, $C_6H_5.CH_2.S.C_2H_5$; leider konnte dieser Stoff, dessen Schwefelgehalt nachgewiesen wurde, nicht in reinem Zustande gewonnen werden, da er sich augenscheinlich bei der wiederholten Destillation zersetzte.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation schied beim Erkalten weisse Blättchen ab. Diese erwiesen sich als Benzylaethylsulfon, $C_6H_5.CH_2.SO_2.C_2H_5$, vom Schmelzpunkt 84°. Diese Verbindung ist von Palma[17] zum ersten Male durch Einwirkung von Jodaethyl auf benzylsulfinsaures Natrium, $C_6H_5.CH_2.SO_2Na$, erhalten worden. Das Sulfon kristallisiert aus Wasser und Alkohol in Schuppen oder Nadeln.

Eine Analyse ergab die folgenden Werte:

$C_6H_5 . CH_2 . SO_2 . C_2H_5$.

0,1008 g Sbst.:	0,2158 g CO_2:	0,0611 g H_2O.
0,1594 g Sbst.:	0,3399 g CO_2:	0,0972 g H_2O.
0,1331 g Sbst.	0,1704 g $BaSO_4$.	

17. Palma, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1906.

	Berechnet:	Gefunden:	
$C_9 = 108$	58,70%	58,39%	58,16%
$H_{12} = 12$	6,52%	6,78%	6,82%
$O_2 = 32$	17,39%		
$S = 32$	17,39%	17,58%	
184	100,00%		

Neben diesem Benzylaethylsulfon fand sich, wenn auch in sehr geringer Menge, Benzyldisulfid, $C_6H_5.CH_2.S.S.CH_2.C_6H_5$, das durch den Schmelzpunkt von 71—72°, sowie durch die unten folgende Schwefelbestimmung identifiziert werden konnte. Von dem Sulfon liess es sich durch seine schwerere Löslichkeit in Wasser trennen.

$(C_6H_5 . CH_2)_2S_2.$

0,0946 g Sbst.: 0,1809 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_{14} = 168$	68,23%	
$H_{14} = 14$	5,73%	
$S_2 = 64$	26,04%	26,26%
246	100,00%	

Der Rückstand der Dampfdestillation, aus dem sich beim Erkalten das Sulfon abgeschieden hatte, wurde zur Trockne eingedampft und dann mit Alkohol extrahiert. Hierdurch wurde weiteres Benzylaethylsulfon und wenig Benzyldisulfid erhalten.

So war es also nicht gelungen, Benzylaethylsulfoxyd zu erhalten und hierdurch den Nachweis der Anwesenheit von $C_2H_5.SOH$ zu erbringen. Es wurde vielmehr, wie gezeigt, nur Benzyl-aethyl-sulfon mit Sicherheit nachgewiesen und die Gegenwart von Aethylmercaptan, welches sich übrigens durch den Geruch stets bemerkbar machte, wahrscheinlich gemacht.

Sieht man zunächst von den Versuchen A. Gutmanns[18] ab, so würde sich lediglich aus den oben beschriebenen Versuchen ergeben, dass das Natriumaethylthiosulfat durch Alkali eine komplizierte Spaltung in Sulfit, Aethylmercaptid, $C_2H_5.S.Na$, und aethylsulfinsaures Salz, C_2H_5SOONa, erleidet; denn die Anwesenheit von Aethylbenzylsulfon beweist das Vorhandensein von aethylsulfinsaurem Salz, da dieses mit Benzylchlorid Sulfon liefert:

$$C_2H_5 . SOO\ Na + C_6H_5 . CH_2Cl = C_2H_5 . SO_2 . CH_2 . C_6H_5 + NaCl.$$

Nun hat aber Gutmann gezeigt, dass das alkoholisch-alkalische Filtrat, welches sich bei der Spaltung des Natriumaethylthiosulfats ergibt, Arsenit zu Arseniat zu oxydieren vermag. Ganz sicher kann Aethylmercaptid eine solche Wirkung nicht ausüben. Dass ferner aethylsulfinsaures Salz imstande wäre, Arsenit in Arseniat zu verwandeln, ist aber äusserst unwahrscheinlich.

So wird nichts anderes übrig bleiben, als mit A. Gutmann anzunehmen, dass Natriumaethylthiosulfat durch Natronlauge in der Tat nach der folgenden Gleichung gespalten wird:

$$SO_2 . (ONa) . SC_2H_5 + 2\,NaOH = SO_3Na_2 + (C_2H_5)SONa + H_2O.$$

In diesem Falle würde das alkoholisch-alkalische Filtrat tatsächlich $(C_2H_5).SO\,Na$ enthalten, den Körper, welcher Arsenit zu Arseniat zu oxydieren vermag. Dieser Körper ist aber äusserst unbeständig und zerfällt, ähnlich wie Benzaldehyd, in Benzylalkohol und Benzoesäure, seinerseits in Mercaptan und Sulfinsäure:

$$2\ C_2H_5.SOH = C_2H_5.SH + C_2H_5.SOOH;$$

18. A. Gutmann, Berichte 40, 2818 (1907) und Berichte 41, 1651 (1908).

beide Zersetzungsprodukte aber reagieren mit Benzylchlorid unter Bildung von Sulfid und Sulfon nach den Gleichungen:

$$\text{I. } C_2H_5 . SNa + C_6H_5 . CH_2 . Cl = C_2H_5 . S . CH_2 . C_6H_5 + NaCl,$$

$$\text{II. } C_2H_5 . SO_2Na + C_6H_5 . CH_2Cl = C_2H_5 . SO_2 . CH_2 . C_6H_5 + NaCl.$$

Ueberblickt man sämtliche bisher besprochenen Reaktionen, so ergibt sich folgendes Bild:

1) Alle Disulfide, anorganische wie organische, mit beiderseitigen mehrfachen Bindungen in offnen Ketten, zerfallen beim Kochen mit Wasser oder Laugen hydrolytisch unter Abspaltung elementaren Schwefels. Zum Beispiel aus der anorganischen Chemie sei das Tetrathionat hier angeführt:

$$Na_2S_4O_6 + H_2O = S + NaHSO_4 + NaHS_2O_3,$$
$$(NaHSO_4 + NaHS_2O_3 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 + S);$$

als Beispiel aus der Reihe der organischen Disulfide das Dibenzoyldisulfid:

$$(C_6H_5 . CO)_2 . S_2 + H_2O = S + C_6H_5 . CO . SH + C_6H_5 . COOH.$$

2) Natriumaethylthiosulfat und die aromatischen Disulfide (Disulfide mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen in beständigen Ringen) verhalten sich bei der hydrolytischen Spaltung gleichartig. Diese beiden Klassen von Disulfiden werden zwar hydrolytisch gespalten, verlieren dabei aber keinen elementaren Schwefel. Höchst wahrscheinlich bildet sich bei der Hydrolyse dieser Körper stets ein Reduktionsprodukt, Mercaptan oder Alkalisulfit, und das hypothetische Oxydationsprodukt R.SOH.

Natriumaethylthiosulfat spaltet sich nach der Gleichung:

$$Na(C_2H_5)S_2O_3 + H_2O = NaHSO_3 + C_2H_5.SOH.$$

Als Beispiel für die aromatischen Disulfide sei das Dinitrodiphenyl-disulfid angeführt:

$$2(NO_2 . C_6H_4)_2S_2 + H_2O = 3NO_2 . C_6H_4 . SH + NO_2 . C_6H_4 . SOH.$$

Dieses Zwischenprodukt R.SOH ist ein starkes Oxydationsmittel, welches Arsenit in Arseniat:

$$C_2H_5.SOH + AsO_3Na_3 = C_2H_5.SH + AsO_4Na_3,$$

welches gelegentlich auch Benzylchlorid zu Benzoesäure oxydieren kann:

$$2NO_2 . C_6H_4 . SOH + C_6H_5 . CH_2Cl = 2NO_2 . C_6H_4 . SH + C_6H_5 . COOH + HCl.$$

Diese Zwischenprodukte R.SOH sind in alkalischer Lösung unbeständig und können auch selbst einerseits in Mercaptan, andererseits in Sulfinsäure zerfallen:

$$2\ R.SOH = R.SH + R.SOOH.$$

Spaltung des p-Toluoldisulfoxyds.

Obwohl nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich ist, dass sowohl bei Spaltungen aromatischer Disulfide, als auch bei der Spaltung des Natriumaethylthiosulfats mit Alkalien intermediäre Zwischenprodukte der Formel R.SOH auftreten, so ist es doch bisher in keinem Falle möglich gewesen, diese Zwischenprodukte direkt nachzuweisen. Es wird vielmehr auf ihre Anwesenheit nur einerseits aus den oxydierenden Eigenschaften der alkalischen Lösungen und andererseits aus der Umwandlung von Mercaptan in Sulfinsäure geschlossen.

Fromm und Palma[19] haben nun Benzyldisulfoxyd

19. Fromm und Palma, Berichte 39, 3316 (1906).

mit Kalilauge und Benzylchlorid gekocht und als Spaltungsprodukte dabei Benzylsulfon, $(C_6H_5.CH_2)_2SO_2$, und Benzylsulfoxyd, $(C_6H_5.CH_2)_2SO$, allerdings in sehr geringen Mengen, erhalten. Sie deuten diese Resultate folgendermassen: Benzyldisulfoxyd wird durch Kalilauge hydrolytisch gespalten:

$$(C_6H_5 . CH_2)_2S_2O_2 + 2KOH = C_6H_5 . CH_2SOOK + C_6H_5 . CH_2 . SOK + H_2O.$$

Die beiden Spaltungsprodukte setzen sich mit Benzylchlorid um; benzylsulfinsaures Kalium liefert hierbei Benzylsulfon:

$$C_6H_5 . CH_2 . SOOK + C_6H_5 . CH_2Cl = (C_6H_5 . CH_2)_2SO_2 + KCl$$

und die Kaliumverbindung des $C_6H_5.CH_2.SOH$ liefert mit Benzylchlorid Benzylsulfoxyd:

$$C_6H_5 . CH_2 . SOK + C_6H_5 . CH_2Cl = (C_6H_5 . CH_2)_2SO + KCl.$$

Das Benzylsulfoxyd ist nun, wie Fromm und Palma (l. c.) angeben, ausserordentlich schwer zu bekommen. Wenn indessen die Spaltungen dieses Körpers nach den Angaben von Fromm und Palma verlaufen, so läge in dieser Spaltung die erste Reaktion vor, bei der es gelungen ist, die Anwesenheit eines Stoffes R.SOK durch Ueberführung in R.SOR direkt nachzuweisen.

Ein bequemes Beispiel, um dieser Frage näher zutreten, schien das leichter zugängliche p-Toluoldisulfoxyd zu bieten. Ueber dieses liegt schon eine ältere Beobachtung von R. Otto und A. Rössing,[20] sowie eine jüngere von Remsen und Turner[21] vor. Beide geben übereinstimmend folgende Gleichung für die Spaltung des p-Toluoldisulfoxyds mit Kalilauge an:

---

20. R. Otto u. A. Rössing, Berichte 19, 1240 (1886).
21. Remsen und Turner, American Chem. Journal 25, 197 (1901).

$$3(CH_3 . C_6H_4)_2S_2O_2 + 2H_2O = (CH_3 . C_6H_4)_2S_2 + 4(CH_3 . C_6H_4)SO_2H.$$

Daneben fanden Otto und Rössing eine geringe Menge Mercaptan, aber keine Sulfonsäure. Trotz der durch Remsen und Turner wiederholten Bestätigung der Versuche von Otto und Rössing schien es wichtig, die Spaltung, insbesondere in Gegenwart von Benzylchlorid, zu wiederholen, da die Frage nach dem direkten Nachweis des R.SOH prinzipielle Bedeutung gewonnen hat.

Zuerst wurde eine Spaltung des p-Toluoldisulfoxyds mit Soda versucht. Als Spaltungsprodukte wurden in Uebereinstimmung mit den älteren Autoren p-Toluolsulfinsäure und p-Toluoldisulfid festgestellt. Diesem Zerfall würde die oben angegebene Gleichung entsprechen. Sodann wurde p-Toluoldisulfoxyd mit Natronlauge und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung gespalten. Als Spaltungsprodukte konnten isoliert werden: p-Toluolbenzylsulfon,

$$CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.C_6H_5,$$

ferner wieder p-Toluoldisulfid und p-Toluolsulfinsäure. Demnach verläuft auch unter diesen Bedingungen die Spaltung nach der Angabe von Otto und Rössing, sowie von Remsen und Turner. Nur wird in diesem Falle die p-Toluolsulfinsäure durch Benzylchlorid in p-Toluolbenzylsulfon verwandelt:

$$CH_3.C_6H_4 . SO_2Na + C_6H_5 . CH_2Cl = CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . CH_2 . C_6H_5 + NaCl.$$

Ein Sulfoxyd wie Fromm und Palma es erhielten, konnte bei diesen Versuchen nicht isoliert werden. Es wird noch weiterer eingehender Versuche bedürfen, um festzustellen, ob die geringen Mengen von Sulfoxyd, die Fromm und Palma gefunden haben wollen, tatsächlich vorgelegen haben oder nur das Resultat einer Täuschung gewesen sind.

Immerhin kann man annehmen, dass auch das p-Toluol-

disulfoxyd in erster Phase in p-Toluolsulfinsäure und $CH_3.C_6H_4.SOH$ zerfällt.

$$\text{I. } (CH_3 . C_6H_4)_2S_2O_2 + H_2O = CH_3 . C_6H_4 . SOOH + CH_3 . C_6H_4 . SOH.$$

Die p-Toluolsulfinsäure wäre in der alkalischen Lösung beständig, die Verbindung $CH_3.C_6H_4.SOH$ wäre aber auch in diesem Falle wieder unbeständig, nur zerfiele sie nicht in Mercaptan und Sulfinsäure, sondern dieses Mal in Disulfid und Sulfinsäure:

$$\text{II. } 3\,CH_3 . C_6H_4.SOH = (CH_3 . C_6H_4)_2S_2 + CH_3 . C_6H_4 . SOOH + H_2O.$$

Eine Kombination der Gleichung I und II würde in der Tat die von Otto und Rössing aufgestellte Gleichung:

$$3(CH_3 . C_6H_4)_2S_2O_2 + 2\,H_2O = (CH_3 . C_6H_4)_2S_2 + 4(CH_3 . C_6H_4)SO_2H$$

ergeben.

Darstellung des p-Toluoldisulfoxyds.

Nach den von R. Schiller und R. Otto[22] gegebenen Vorschriften wurde aus p-Toluolsulfochlorid, das die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellten, zuerst p-Toluolsulfinsäure dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das p-Toluolsulfochlorid zerkleinert, in Portionen von 20 g in 100 ccm absolutem Alkohol allmählich unter Eiskühlung mit doppelt soviel Zinkstaub versetzt, als berechnet wurde. Der entstehende Brei, ein Gemenge von p-toluolsulfinsaurem Zink und Zinkstaub, wurde zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgerührt, um noch vorhandenes Chlorzink zu entfernen, noch-

22. R. Schiller und R. Otto, Berichte 9, 1584 (1876).

mals zentrifugiert und wieder dekantiert. Der Rückstand wurde dann in kaltem Wasser suspendiert und mit überschüssiger, konzentrierter Sodalösung versetzt, einige Zeit stehen gelassen, abfiltriert und aus dem Filtrat mit Salzsäure die p-Toluolsulfinsäure ausgefällt. Die so erhaltene p-Toluolsulfinsäure wurde mit etwa zehnprozentiger Salzsäure am Rückflusskühler ein bis zwei Stunden gekocht, abgesaugt, aus dem Rückstand Sulfonsäure und Sulfinsäure durch Waschen mit Sodalösung entfernt und das erhaltene p-Toluoldisulfoxyd einmal aus Alkohol umkristallisiert. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 77,5°, den Eug. Bamberger und A. Rising[23] angeben. Die Ausbeuten an Sulfinsäure sowohl als auch an Sulfoxyd betrugen etwa 80 % der Theorie.

p-Toluoldisulfoxyd und Soda.

10 g (drei Mol.) p-Toluoldisulfoxyd wurden mit 2,5 g (zwei Mol.) kalzinierter Soda und wenig Wasser vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten des neutral reagierenden Reaktionsgemisches erstarrte ein Teil. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und ging beim Behandeln mit Aether zum Teil in Lösung. Der in Aether lösliche Teil erwies sich beim Verdunsten der aetherischen Lösung als p-Toluoldisulfid vom Schmelzpunkt 46°.

Die Schwefelbestimmung gab folgendes Resultat:

$(CH_3 . C_6H_4)_2S_2$.

0,0725 g Sbst.: 0,1414 g $BaSO_4$.
0,2006 g Sbst.: 0,3858 g $BaSO_4$.
0,2884 g Sbst.: 0,5428 g $BaSO_4$.

23. Eug. Bamberger und A. Rising, Berichte 34, 239 (1901).

	Berechnet:		Gefunden:		
C_{14} = 168	68,23 %				
H_{14} = 14	5,73 %				
S_2 = 64	26,04 %	26,78 %	26,41 %	25,84 %.	
246	100,00 %				

Der in Aether unlösliche Teil konnte mit Salzsäure in p-Toluolsulfinsäure übergeführt werden. Ebenso fiel aus dem wässrigen Filtrat mit Salzsäure die Sulfinsäure vom Schmelzpunkt 85° aus. Auch von dieser wurde eine Schwefelbestimmung gemacht.

$CH_3 . C_6H_4 . SOOH.$

0,1898 g Sbst.: 0,2908 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
C_7 = 84	53,81 %	
H_8 = 8	5,16 %	
O_2 = 32	20,50 %	
S = 32	20,53 %	21,04 %
156	100,00 %	

p-Toluoldisulfoxyd mit Natronlauge und Benzylchlorid.

Zu 45 g (ein Mol.) p-Toluoldisulfoxyd wurden 32,4 g (vier Mol.) etwa achtzigprozentigen Natriumhydroxyds gegeben und mit 40,8 g (zwei Mol.) Benzylchlorid vier Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte ein Teil der Lösung, wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Er erwies sich als p-Toluolbenzylsulfon, $CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.C_6H_5$, kristallisierte aus Alkohol in weissen glänzenden Nadeln und zeigte nach dem Umkristallisieren den von R. Otto[24] angegebenen Schmelzpunkt von 144—145°.

24. R. Otto, Berichte 13, 1278 (1880).

$CH_3 . C_6H_4 . SO_2CH_2 . C_6H_5$.

0,0886 g Sbst.: 0,2218 g CO_2; 0,0473 g H_2O.
0,1198 g Sbst.: 0,1106 g $BaSO_4$
0,1468 g Sbst.: 0,1392 g $BaSO_4$.

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{14} = 168	68,25 %		68,28 %	
H_{14} = 14	5,73 %		5,97 %	
O_2 = 32	13,00 %			
S = 32	13,02 %	12,68 %		13,02 %
246	100,00 %			

Das stark alkalische Filtrat wurde mit Alkohol verdünnt und mit Salzsäure neutralisiert, wobei sich Kochsalz abschied. Das Filtrat von diesem wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst. Mit Aether wurde aus dieser Lösung das p-toluolsulfinsaure Salz ausgefällt und durch Salzsäure in die freie Sulfinsäure vom Schmelzpunkt 85° übergeführt.

Die Schwefelbestimmung ergab:

$CH_3 . C_6H_4 . SO_2H$.

0,0956 g Sbst.: 0,1453 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C_7 = 84	53,81 %	
H_8 = 8	5,16 %	
O_2 = 32	20,50 %	
S = 32	20,53 %	20,87 %
156	100,00 %	

Die alkoholisch-ätherische Lösung hinterliess beim Eindampfen im Vakuum p-Toluoldisulfid vom Schmelzpunkt 46°. Den gleichen Schmelzpunkt gibt Leuckart[25] für das

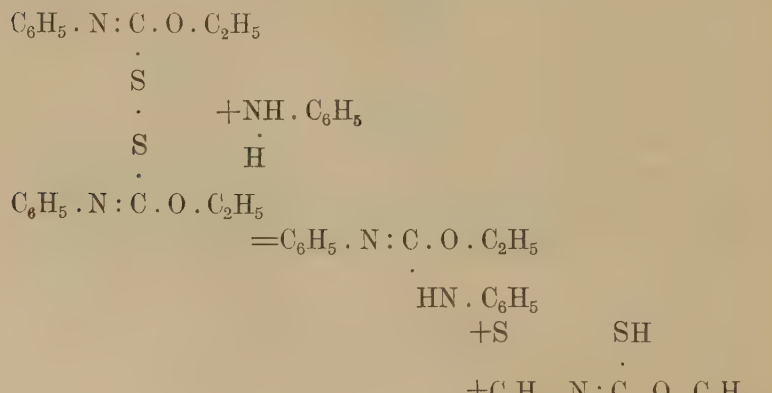
25. Leuckart, Journ. f. prakt. Chem. 41, 190.

p-Toluoldisulfid an, während Märcker[26] 41°, Beckurts und Otto[27] 43°, Ch. Rabaut[28] 45° als Schmelzpunkt anführen.

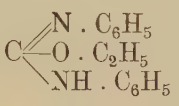
Jacobson[29] beschreibt die Oxydation des Phenylsulfurethans, $C_6H_5.N:C(SH)OC_2H_5$, zu Phenylsulfurethansulfür, $(C_6H_5.N:C[S]O.C_2H_5)_2$, und gibt an, dass dieser Stoff durch alkoholische Kalilauge merkwürdigerweise wieder zu Mercaptan reduziert würde.

In der Zeit, als diese Angaben gemacht wurden, waren die Regeln, nach welchen Disulfide mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen durch Alkalien gespalten werden, noch nicht bekannt. Es scheint kein Zweifel zu sein, dass das Phenylsulfurethansulfür, $(C_6H_5.N:C[S]O.C_2H_5)_2$, nicht durch alkoholische Kalilauge reduziert wird, sondern durch Alkohol oder Amine unter Abspaltung von elementarem Schwefel zerlegt wird.

Da die Disulfide mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen nicht nur durch Alkalien, sondern auch durch Amine, z. B. Anilin, unter Abspaltung von elementarem Schwefel zerlegt werden, so wurde das Phenylsulfurethansulfür von Jacobson einer Behandlung mit Anilin unterworfen. Bei dieser Behandlung sollte das Phenylsulfurethansulfür nach der folgenden Gleichung zerfallen:



Es ist in der Tat gelungen, sowohl Schwefel als auch Phenylthiourethan scharf nachzuweisen. Der dritte Stoff, welcher bei dieser Reaktion entsteht, kristallisiert zwar sehr schön, ist aber trotz vieler Versuche noch nicht zuverlässig rein erhalten worden. Dieser Stoff zeigt zwar Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt des gewöhnlichen Diphenylharnstoffs, des hydrolytischen Produktes jenes Pseudoaethylharnstoffs



jener Gleichung. Leider aber haben die Elementaranalysen dieses schön kristallisierenden Körpers stets schwankende Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte ergeben, so dass man es bei dieser Substanz höchst wahrscheinlich mit einem nicht oder schwer trennbaren Gemenge zu tun haben dürfte, welches wenig vom Diphenylharnstoff abweicht. Welches aber auch die Natur dieses zuletzt genannten Stoffes sein möge, so ergibt sich doch aus dem unten beschriebenen Versuche, dass das Phenylthiourethansulfür sich den Regeln über die Disulfide mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen in offnen Ketten fügt und durch Anilin unter Abspaltung elementaren Schwefels zerlegt wird.

Darstellung des Phenylsulfurethansulfürs.

Phenylsenföl wurde nach der Vorschrift von A. W. Hofmann[30] in Portionen von 20 g mit 7 bis 10 g gewöhnlichen Alkohols in einer Druckflasche zwei Stunden lang im Chlorcalciumbade auf etwa 120° erhitzt. Hierbei erstarrte das

26. Märker, Ann. d. Chem. 136, 88 (1865).
27. Beckurts und Otto, Berichte 11, 2066 (1878).
28. Ch. Rabaut, Bull. soc. Chim. (3) 27, 690 (1902).
29. Jacobson, Berichte 19, 1811 (1886).
30. A. W. Hofmann, Berichte 2, 120 (1869).

Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen häufig schon in der Druckflasche, oft auch erst beim Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser. Das feste Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und ein- bis zweimal aus Alkohol umkristallisiert, wonach es den von Eug. Bamberger[31] angegebenen Schmelzpunkt von 68—69° des Phenylsulfurethans zeigte. Dieses Phenylsulfurethan oxydierte Jacobson[32] in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium. Da bei der auf diese Weise angestellten Reaktion nur ein sehr unreines Produkt erhalten werden konnte, so nahm man die Oxydation mit Jod vor:

$$
\begin{aligned}
2C_6H_5 . N : C . (SH) . O . C_2H_5 + 2\,J \\
= C_6H_5 . N : C . O . C_2H_5 \\
\cdot \\
S \\
\cdot \qquad\qquad + 2\,HJ \\
S \\
\cdot \\
C_6H_5 . N : C . O . C_2H_5 .
\end{aligned}
$$

Das Urethan wurde fein gepulvert in Portionen von 10 oder 20 g mit Alkohol angefeuchtet, mit Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,3 übergossen und in dieser unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde Jod in Jodkaliumlösung gegeben, und zwar das Dreifache der theoretisch berechneten Menge. Ein derartig grosser Ueberschuss an Jod ist nötig, weil ein Teil des Jods durch die Natronlauge der Oxydationswirkung entzogen wird. Der sich sofort ausscheidende weisse Niederschlag wurde nach einigem Stehen abgesaugt. Er erwies sich als das Gemenge zweier Körper, von denen der eine, in Nadeln kristallisierend, in Aether unlöslich war und, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, den Schmelzpunkt 237—238° zeigte; der andere

31. Eug. Bamberger, Berichte 15, 2164 (1882).
32. Jacobson, Berichte 19, 1076 (1886).

wurde mit Aether dem Gemenge entzogen, der Aether verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Er kristallisierte in Schuppen und erwies sich als das gewünschte Phenylsulfurethansulfür, besass auch den richtigen von Jacobson angegebenen Schmelzpunkt von 100°.

Phenylsulfurethansulfür und Anilin.

10,8 g (ein Mol.) Phenylsulfurethansulfür wurden mit 8,4 g (drei Mol.) Anilin am Rückflusskühler im Oelbad drei Stunden lang auf 130° erhitzt. Die zuerst klare Lösung scheidet bald braun gefärbte Nadeln aus und erstarrt zum Schluss der Reaktion fast vollkommen. Das Erstarrte wurde nach dem Erkalten abgesaugt. Diesem Rückstand war elementarer Schwefel beigemengt, der durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff und frisch dargestelltem Schwefelammonium entfernt wurde. Das so gereinigte Produkt wurde aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, bis vollkommen weisses Material vorlag, das in langen Nadeln kristallisierte und den Schmelzpunkt von 237—238° zeigte. Eine Zusammenstellung der Analysen dieses Körpers folgt weiter unten.

Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Der Aether wurde verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Er erwies sich als Phenylthiourethan durch seinen Schmelzpunkt von 68—69° und folgende Stickstoffbestimmung:

$C_6H_5 . N : C . (SH) . OC_2H_5$.

0,1100 g Sbst.: 7,9 ccm N ($t = 19°$, $b = 743$ mm).

	Berechnet:	Gefunden:
$C_9 = 108$	59,61 %	
$H_{11} = 11$	6,12 %	
$O = 16$	8,83 %	
$N = 14$	7,75 %	8,02 %
181	100,00 %.	

Bei dem Ausäthern schied sich zwischen der salzsauren Lösung und dem Aether wenig von dem stark verunreinigten, in Aether und Wasser unlöslichen Körper vom Schmelzpunkt 237—238° aus.

Analysen des Körpers vom Schmelzpunkt 238—239°.

0,0912 g Sbst. : 0,2351 g CO_2 ; 0,0592 g H_2O.
0,0885 g Sbst. : 0,2451 g CO_2,; 0,0549 g H_2O.
0,0886 g Sbst. : 0,2472 g CO_2 ; 0,0698 g H_2O.
0,0960 g Sbst. : 0,2491 g CO_2 ; 0,0568 g H_2O.
0,1128 g Sbst. : 0,3165 g CO_2 ; 0,0592 g H_2O.
0,1156 g Sbst. : 0,3210 g CO_2 ; 0,0650 g H_2O.
0,1082 g Sbst. : 0,3069 g CO_2 ; 0,0685 g H_2O.
0,1364 g Sbst. : 0,3746 g CO_2 ; 0,0728 g H_2O.
0,1031 g Sbst. : 0,2955 g CO_2 ; 0,0671 g H_2O.
0,1047 g Sbst. : 0,2830 g CO_2 ; 0,0576 g H_2O.
0,1022 g Sbst. : 0,2835 g CO_2 ; 0,0567 g H_2O.
0,1001 g Sbst. : 0,2726 g CO_2 ; 0,0630 g H_2O.

0,1124 g Sbst. : 13,6 ccm N (t = 22°, b = 739 mm).
0,0756 g Sbst. : 8,9 ccm N (t = 14°, b = 745 mm).
0,1380 g Sbst. : 16,9 ccm N (t = 16°, b = 736 mm).
0,1078 g Sbst. : 12,9 ccm N (t = 21°, b = 743 mm).
0,0780 g Sbst. : 9,4 ccm N (t = 27°, b = 742 mm).
0,1235 g Sbst. : 16,0 ccm N (t = 30°, b = 741 mm).
0,1205 g Sbst. : 15,0 ccm N (t = 26°, b = 747 mm).
0,1066 g Sbst. : 13,4 ccm N (t = 28°, b = 739 mm).
0,1121 g Sbst. : 14,0 ccm N (t = 18°, b = 744 mm).
0,1187 g Sbst. : 15,0 ccm N (t = 18°, b = 741 mm).
0,0891 g Sbst. : 11,1 ccm N (t = 26°, b = 741 mm).
0,1539 g Sbst. : 19,0 ccm N (t = 26°, b = 741 mm).

Berechnet für: $C:O(NHC_6H_5)_2$		Berechnet für: $C.OC_2H_5(NC_6H_5)(NHC_6H_5)$	
$C_{13} = 156$	73,52 %	$C_{15} = 180$	74,94 %
$H_{12} = 12$	5,70 %	$H_{16} = 16$	6,71 %
$O = 16$	7,54 %	$O = 16$	6,66 %
$N_2 = 28$	13,24 %	$N_2 = 28$	11,69 %
212	100,00 %	240	100,00 %.

Gefunden:		
% C	% H	% N
70,31	7,26	13,25
75,53	6,94	13,51
76,09	8,81	13,75
70,77	6,62	13,24
76,52	5,87	12,91
75,73	6,29	13,62
77,36	7,08	13,50
74,90	5,97	13,33
78,17	7,28	14,05
73,72	6,15	14,15
75,65	6,21	13,40
74,27	7,04	13,28

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom November 1906 bis zum August 1908 im chemischen Universitäts-Laboratorium (Abteilung der philosophischen Fakultät) zu Freiburg i. B. ausgeführt.

Herrn Professor Dr. E. Fromm, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mich bei ihrer Ausführung jeder Zeit mit Rat und Tat unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus. Zugleich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. L. Gattermann für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für das gütige Interesse, das er dem Fortschreiten meiner Arbeit stets entgegengebracht hat, aufrichtig zu danken.

Freiburg i. B. im Dezember 1908.